

拟除虫菊酯的结构与害虫抗药性的关系*

张文吉 韩薰莱

(北京农业大学农业应用化学研究所, 北京 100094)

摘要 以家蝇 *Musca domestica vicina* L. 为试虫, 用汰选方法研究了家蝇对六种不同拟除虫菊酯的抗性发展。结果表明, 家蝇对不同化学结构和不同光学异构体组分的拟除虫菊酯抗性差别很大。对溴氟菊酯、顺式氯氟菊酯抗性发展很快, 氯氟菊酯次之, 氟戊菊酯、氟戊菊酯 A 和氟戊菊酯 A₂ 抗性发展较慢。用抗溴氟菊酯家蝇品系和点滴法测定了十种拟除虫菊酯和七种有机磷杀虫剂的毒力, 讨论了它们之间的交互抗性和结构与抗性的关系。溴氟菊酯(抗性比值 24.00)、氯氟菊酯(抗性比值 20.11)、顺式氯氟菊酯(抗性比值 38.10)和二氯苯醚菊酯(抗性比值 11.04), 结构相近的交互抗性比较严重。氟戊菊酯(抗性比值 4.64)、氟戊菊酯 A(抗性比值 5.97)、戊菊酯(抗性比值 4.49)和氟氯菊酯(抗性比值 4.12)化学结构中醇部分与溴氟菊酯相同、醚部分不同, 它们与溴氟菊酯交互抗性水平较低。联苯菊酯(抗性比值 1.98)化学结构中醚和醇部分都与溴氟菊酯不同, 其交互抗性水平较低, 杀螟松等七种有机磷杀虫剂, 除敌敌畏与溴氟菊酯有轻微交互抗性外, 其它均无交互抗性。

关键词 家蝇 拟除虫菊酯 化学结构 抗药性

七十年代初以来, 光稳定拟除虫菊酯开发成功并在农业上得到广泛应用, 成为当今世界杀虫效果最好, 发展最快的一类杀虫剂(顾可权等, 1984)。在此同时也见到至少有二十余种农业害虫对拟除虫菊酯产生了抗性, 而引起普遍关注的报道(应松鹤, 1983; 董坤元, 1986)。害虫对拟除虫菊酯杀虫剂产生抗性的难易及抗性水平高低, 除与其生物学特性、遗传因子和药剂使用技术有关外, 亦与拟除虫菊酯本身的性质和化学结构有密切关系。Liu 等(1981)试验证明小菜蛾对没有 α -氟基-苯氧基苄基的拟除虫菊酯所产生的抗性水平较低。Halliday 等(1985)认为 3-苯氧基苄基醇部分能导致高抗性, 也为张朝远(1986)试验所证明。因此研究拟除虫菊酯结构与抗性之关系的间系, 对指导合成, 拟定延长药剂使用寿命的措施, 都具有十分重要的意义。作者用家蝇 *Musca domestica vicina* L. 作试虫, 就六种不同拟除虫菊酯的抗性发展进行了室内模拟汰选试验, 同时对十种拟除虫菊酯和七种有机磷杀虫剂进行了室内毒力测定, 比较了化学结构与抗性的关系, 现报道如下。

材 料 和 方 法

一、供试昆虫

以本实验室饲养多年的标准家蝇 *Musca domestica vicina* 为敏感(S)及药剂汰选试验的亲代品系, 抗溴氟菊酯家蝇(R)亦为室内选育的。

二、供试杀虫剂见表 1

三、生物试验方法

1. 抗药性品系室内汰选模拟试验 以室内饲养的标准家蝇品系为亲代, 随机取样, 分

本文于 1989 年 9 月收到。

* 罗允扬和李常平同志参加部分生物测定和家蝇饲养工作, 特此致谢。

表1 供试杀虫剂

药剂名称	纯度	来 源	药剂名称	纯度	来 源
溴氰菊酯	98%	罗素·尤克福公司	联苯菊酯	97.2%	FMC
氰氰菊酯	92.7%	ICI	杀螟松	85.6%	农业部农药检定所
顺式氯氰菊酯	99.5%	农业部农药检定所	乐果	99.0%	成都化工研究所
二氯苯醚菊酯	80%	江苏农药研究所	甲基毒死蜱	85.0%	成都化工研究所
氰戊菊酯	95.6%	住友株式会社	啶硫磷	70.0%	成都化工研究所
氰戊菊酯 A	80%	北京农业大学农业应用化学研究所	乙酰甲胺磷	91.2%	重庆农药厂
氰戊菊酯 A ₁	99.4%	住友株式会社	辛硫磷	99.0%	天津农药厂
戊菊酯	80%	重庆农药厂	敌敌畏	94.0%	天津农药厂
氟氰菊酯	95.4%	农业部农药检定所			

别饲养,逐代分别用不同药剂进行处理。成虫羽化后 24 小时,分雌雄用点滴法施药汰选,存活试虫雌雄混合饲养继续繁殖,每次淘汰率在 60% 左右,每一代处理试虫 600—700 头。

2. 生物测定方法 家蝇成虫羽化后 3—5 天,用乙醚麻醉后对雌雄分别测定。试验药剂用丙酮(分析纯)配成所需系列浓度 5—6 个,用 0.5—0.2 微升毛细管微量点滴器将药液点在胸部背板上,每组 20 头重复 3 次,以丙酮为对照。处理后的家蝇给以正常饲料,置于 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 下 24 小时后检查结果。原始数据用夏普 PC-1500 电子计算机按 Finney 机率值分析法求得直线回归式及 LD_{50} 等有关数据。

结果与讨论

一、家蝇对不同化学结构和光学异构的拟除虫菊酯抗性发展速度和水平有显著不同

六种不同化学结构和光学异构的拟除虫菊酯对同一家蝇亲代(S)进行汰选试验,所得结果见表 2。同时以不同代数的抗性比值($\text{RLD}_{50}/\text{SLD}_{50}$)为纵坐标,以选育的代数为横坐标,绘制选育代数与抗性发展的关系(见图 1、2、3)。从图 1 可以看出,家蝇对溴氰菊酯的抗性发展水平远远超过氯氰菊酯和氰戊菊酯。从化学结构上看,这三种拟除虫菊酯醇部分是相同的,都是 α -氰基-苯氧基苄基,酸部分溴氰菊酯和氯氰菊酯都是卤代菊酸,而氰戊菊酯则为 α -取代异戊酸。氰戊菊酯较溴氰菊酯抗性发展较慢的原因可能与酸部分的结构不同有关。溴氰菊酯与氯氰菊酯化学结构十分相近,但光学异构体的组成不同,溴氰菊酯为单一光学异构体(醇部分为 S-构型,菊酸部分为(+)-1R:3R-顺式构型组成的酯),而氯氰菊酯则为八种光学异构体的混合物。不同光学异构体其生物活性往往相差很大,抗性发展速度也不同,Priester 和 Georghiou (1978) 用顺式及反式二氯苯醚菊酯分别选育库蚊 *Culex pipiens quinquefasciatus* Say. 结果顺式二氯苯醚菊酯选育 22 代抗性比值增加到 40 倍,而反式二氯苯醚菊酯选育 18 代抗性比值就增加到 4143 倍。溴氰菊酯抗性发展如此快,是否也与它的光学异构体单一有关,值得进一步研究。从氯氰菊酯和顺式氯氰菊酯汰选的试验结果看(见图 2),顺式氯氰菊酯抗性的发展速度和水平大大超过氯氰菊酯,顺式氯氰菊酯是具有八种不同光学异构体的氯氰菊酯的拆分产物,只含有两种光学异构体(1R 顺式 S + 对映体)。这一试验结果似乎更直接说明,拟除虫菊酯光学异

表 2 用六种拟除虫菊酯选育家蝇成虫的抗性发展水平

药剂名称	亲代家蝇 (S) LD ₅₀ μg/g (95% 置信限)	选育代数 (F)	抗性家蝇 (R) LD ₅₀ μg/g(95% 置信限)	抗性比值 RLD ₅₀ /SLD ₅₀
溴氰菊酯	$8.50 \times 10^{-4} (6.30 \times 10^{-4} - 9.90 \times 10^{-4})$	56	0.198(0.157—0.249)	232.9
氯氰菊酯	$5.42 \times 10^{-3} (4.63 \times 10^{-3} - 6.35 \times 10^{-3})$	49	0.109(0.180—0.219)	36.7
顺式氯氰菊酯	$2.48 \times 10^{-3} (2.06 \times 10^{-3} - 2.98 \times 10^{-3})$	50	2.150(1.830—2.530)	866.9
氰戊菊酯	$2.79 \times 10^{-2} (2.49 \times 10^{-2} - 3.14 \times 10^{-2})$	58	0.941(0.819—1.080)	33.7
氰戊菊酯 A	$1.41 \times 10^{-2} (1.28 \times 10^{-2} - 1.55 \times 10^{-2})$	59	0.401(0.374—0.430)	28.4
氰戊菊酯 A _α	$6.54 \times 10^{-3} (4.70 \times 10^{-3} - 9.09 \times 10^{-3})$	46	0.154(0.138—0.172)	23.5

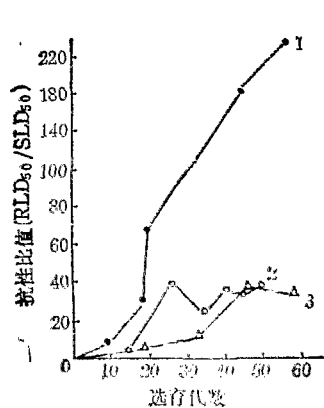


图 1 选育代数与抗性发展关系 (I)

1.溴氰菊酯选育 2.氯氰菊酯选育
3.氰戊菊酯选育

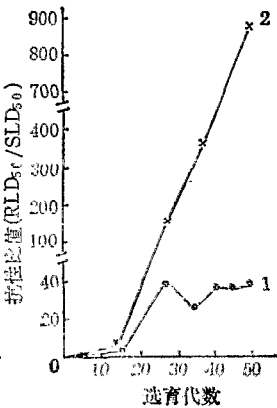


图 2 选育代数与抗性发展关系 (II)

1.氯氰菊酯选育 2.顺式氯氰菊酯选育

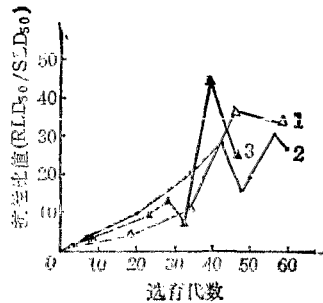


图 3 选育代数与抗性发展关系 (III)

1.氰戊菊酯选育 2.氰戊菊酯 A 选育
3.氰戊菊酯 A_α 选育

构体的组成对抗性的发展有不可忽视的影响。因此,拟除虫菊酯光学异构体的拆分固然可使药效提高,但也可能使抗性的发展加快。氰戊菊酯(含 4 种光学异构体)、氰戊菊酯 A (含有 2 种光学异构体)、氰戊菊酯 A_α(含 1 种光学异构体)是三种化学结构相同而光学异构体组成不同的拟除虫菊酯,图 3 结果表明,家蝇抗性的发展在汰选 40 余代情况下还没有表现出明显的差异。以家蝇为试虫,对氰戊菊酯各种光学异构体的毒力测定表明,氰戊菊酯 A_α 毒力最强,其它三种光学异构体活性很差 (Aketa 等,1978; Elliott 等, 1978; 顾可权等, 1984)。因此,是否可以认为尽管氰戊菊酯、氰戊菊酯 A 除含有氰戊菊酯 A_α 以外还有其它光学异构体,但起主导选择作用的都是氰戊菊酯 A_α,其它光学异构体对抗性发展的影响较小,所以三者选育的家蝇,抗性发展无明显差别。

二、不同结构的拟除虫菊酯对家蝇的抗性水平和交互抗性程度亦有显著差别

十种不同结构的拟除虫菊酯对敏感品系 (S) 和抗溴氰菊酯品系 (R) 家蝇的毒力测定结果和抗性比值如表 3 所示。十种不同化学结构的拟除虫菊酯对家蝇敏感品系的毒力不同,对抗溴氰菊酯的家蝇品系的交互抗性水平也有很大差别,顺式氯氰菊酯(抗性比值 38.10)、氯氰菊酯(抗性比值 20.11)与溴氰菊酯(抗性比值 24.00)交互抗性比较严重。这三种拟除虫菊酯的化学结构非常相近,醇部分都是 α-氰基苯氧苄基醇,酸部分都是卤代

菊酸,化学结构近似可能是它们之间产生交互抗性严重的主要原因之一。二氯苯醚菊酯(抗性比值 11.04)的结构除醇部分的苄基上没有氟基外,其它完全与氟氟菊酯相同,但其交互抗性水平有明显降低。这一结果与刘明毅等(1981)用小菜蛾进行的试验所得结果一

表 3 不同结构的拟除虫菊酯对家蝇敏感品系 (S) 和抗溴氟菊酯品系 (R) 毒力测定结果和抗性比值

测定药剂	S		R		
	LD ₅₀ (μg/♀)	斜 率	LD ₅₀ (μg/♀)	斜 率	抗性比值* R/S
溴氟菊酯	8.50×10 ⁻⁴	3.24	2.04×10 ⁻²	3.27	24.00
顺式氯氟菊酯	2.48×10 ⁻³	2.81	9.45×10 ⁻²	1.25	38.10
氯氟菊酯	5.42×10 ⁻³	2.89	1.09×10 ⁻¹	2.29	20.11
二氯苯醚菊酯	5.28×10 ⁻³	2.97	5.83×10 ⁻²	3.44	11.04
氟戊菊酯	2.78×10 ⁻²	4.40	1.29×10 ⁻¹	4.32	4.64
氟戊菊酯 A	1.41×10 ⁻²	4.08	8.42×10 ⁻²	2.88	5.97
氟戊菊酯 A _α	9.51×10 ⁻³	3.23	1.94×10 ⁻²	6.91	2.04
戊菊酯	5.72×10 ⁻²	2.97	2.57×10 ⁻¹	5.51	4.49
氟氟菊酯	2.23×10 ⁻¹	2.89	9.18×10 ⁻²	1.28	4.12
联苯菊酯	3.90×10 ⁻²	2.18	7.71×10 ⁻²	3.63	1.98

* 抗性比值 = $\frac{RLD_{50}}{SLD_{50}}$

致;氟戊菊酯(抗性比值 4.64)、戊菊酯(抗性比值 4.49)、氟氟菊酯(抗性比值 4.12)、氟戊菊酯 A (抗性比值 5.97)、氟戊菊酯 A_α (抗性比值 2.04) 与溴氟菊酯的交互抗性都比较轻微。这些菊酯在化学结构上与溴氟菊酯相比,醇部分相同而酸部分差别较大,溴氟菊酯为溴代菊酸,而氟戊菊酯等均为 α-取代异戊酸。联苯菊酯与溴氟菊酯的交互抗性水平更低,在结构上它们相同的部分也更少,联苯菊酯醇部分不再是苯氧基苄基结构而是以带甲基的联苯所取代,酸部分乙烯基上的一个溴被三氟甲基取代。Halliday 等(1985)的研究证明,醇部分含有 3-苯氧基苄基的拟除虫菊酯能导致高抗性,而有甲基的联苯基醇的拟除虫菊酯抗性都较低。用三氟甲基取代乙烯基上的卤素能降低抗性。联苯菊酯结构的改变恰好都有利于抗性水平的降低。因此通过改变化学结构开发出不易产生抗性并且与常用拟除虫菊酯没有交互抗性的新拟除虫菊酯品种是可能的。

三、拟除虫菊酯杀虫剂与有机磷杀虫剂之间大都没有交互抗性

七种有机磷杀虫剂对家蝇敏感品系 (S)、抗溴氟菊酯品系 (R) 的毒力和抗性比值

表 4 有机磷杀虫剂对家蝇敏感品系 (S) 和抗溴氟菊酯品系 (R) 的毒力测定结果及抗性比值

测定药剂	S		R		抗性比值 R/S
	LD ₅₀ (μg/♀)	斜 率	LD ₅₀ (μg/♀)	斜 率	
杀螟松	9.57×10 ⁻¹	2.20	9.12×10 ⁻¹	6.57	0.95
乐果	1.35×10 ⁻¹	1.97	1.30×10 ⁻¹	4.86	0.96
甲基毒死蜱	3.80×10 ⁻¹	2.63	3.67×10 ⁻¹	1.81	0.97
啶硫磷	3.76×10 ⁻¹	3.17	3.96×10 ⁻¹	3.52	1.05
乙酰甲胺磷	2.72	1.08	2.46	2.08	0.90
辛硫磷	8.45×10 ⁻²	2.71	1.51×10 ⁻¹	4.11	1.79
敌敌畏	2.37×10 ⁻¹	2.53	7.65×10 ⁻¹	3.44	3.23

列入表 4。结果表明,杀螟松(抗性比值 0.95)、乐果(抗性比值 0.96)、甲基毒死蜱(抗性比值 0.97)、啶硫磷(抗性比值 1.05)、乙酰甲胺磷(抗性比值 0.90)、辛硫磷(抗性比值 1.78)与溴氰菊酯等拟除虫菊酯杀虫剂没有交互抗性。只有敌敌畏(抗性比值 3.23)的敏感性有所降低,尚难肯定是否与拟除虫菊酯有交互抗性。这个结果与 Medhat 等(1983)用抗溴氰菊酯和抗氰戊菊酯的 *Spodoptera littoralis* Boisdu 品系 Halliday 等(1985)用抗二氯苯醚菊酯的五带淡色库蚊品系对一系列有机磷杀虫剂测定的结果是一致的。说明大部分有机磷杀虫剂与拟除虫菊酯杀虫剂没有交互抗性。这两类药剂合理混用或轮换使用对延缓抗性的发展有积极意义。

参 考 文 献

- 应松鹤 1983 拟除虫菊酯杀虫剂的抗性发展概况。农药 1: 28—30。
- 张朝远 1986 抗吡啶菊酯淡色库蚊对其它拟除虫菊酯的交互抗性。昆虫学报 29(2): 131—7。
- 顾可权等 1984 拟除虫菊酯。华东师范大学出版社。
- 袁坤元 1986 害虫对拟除虫菊酯抗性的发展。世界农业 6: 44—7。
- Aketa, K. et al. 1978 Syntheses of diastereoisomers of the recent pyrethroids, Fenvalerate (S-5602) and Cypermethrin (NRDC-149) from (—) 3-phenoxy mandelic acid and determination of their absolute configurations. Agric. Biol. Chem. 42(4): 895—6.
- Elliott, M. et al. 1978 Insecticidal activity of the pyrethrins and related compounds. Part XI "Relative potencies of isomeric cyanosubstituted 3-phenoxy benzyl esters" Pestic. Sci. 9(2): 112.
- Halliday, W. R. et al. 1985 Cross resistance and dominance relationships of pyrethroids in a permethrin selected strain of *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae) J. Econ. Entomol. 78(4): 1227—31.
- Liu, M. Y. et al. 1981 Diamondback moth resistance to several pyrethroids. J. Econ. Entomol. 74: 393—6.
- Medhat, R. Riskallah et al. 1983 Development of resistance and crossresistance in fenvalerate and deltamethrin selected strains of *Spodoptera litordis* (Boisd.), Pestic. Sci. 14: 508—12.
- Priester, F. M. & G. P. Georgiou 1978 Induction of high resistance to permethrin in *Culex pipiens quinquefasciatus*. J. Econ. Ent. 71(2): 197—200.
- Priester, F. M. & G. P. Georgiou 1980 Cross-resistance spectrum in pyrethroid resistant *Culex quinquefasciatus*. Pestic. Sci. 11(6): 617—24.

STRUCTURE-RESISTANCE RELATIONSHIP IN PYRETHROIDS

ZHANG WEN-JI HAN XI-LAI

(Institute of Agricultural Applied Chemistry, Beijing Agricultural University, Beijing 100094)

The relationship between chemical structure (or the component of optical isomer) of six pyrethroid insecticides and the degree of resistance was studied by selection of housefly (*Musca domestica vicina*) of a susceptible strain in the laboratory. Development of resistance in the housefly to decamethrin and alphamethrin was faster than to cyperthrin which was faster than to fenvalerate A and esfenvalerate. Ten pyrethroids and seven organophosphorus insecticides were tested against susceptible housefly and decamethrin-resistant housefly. High cross-resistance level was found toward decamethrin (24-fold), cypermethrin (20-fold), alphamethrin (38-fold), permethrin (11-fold); and moderate cross-resistance level was found toward fenvalerate (5-fold), S-5439 (4-fold) and flucythrinate (4-fold). Esfenvalerate (2-fold) and biphenthrin (2-fold) showed low cross-resistance level. The structure-resistance of pyrethroids relationship is discussed. The decamethrin-resistant housefly did not display cross-resistance to all the tested organophosphorus insecticides.

Key words *Musca domestica vicina*——pyrethroid——chemical structure——resistance